

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP03/16640

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

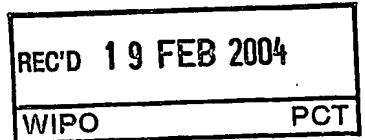
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 8 3 8 4 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 8 3 8 4 0]

出 願 人
Applicant(s): J S R 株式会社

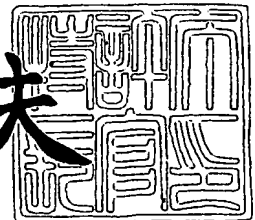


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 4 9 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 JS14025

【提出日】 平成14年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/033

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 西村 功

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 藤原 考一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 小林 英一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 下川 努

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 王 勇

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 中村 敦

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100251

【弁理士】

【氏名又は名称】 和気 操

【電話番号】 0594-24-3644

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045779

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

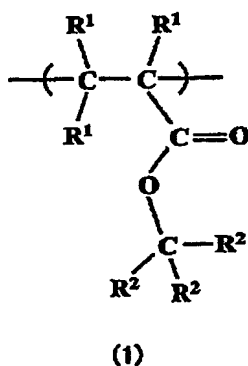
【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、

前記酸解離性基含有樹脂は、下記式 (1) で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量と数平均分子量との比 (重量平均分子量/数平均分子量) が 1.5 よりも小さいことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



(式 (1) において、 R^1 は互いに独立に水素、メチル基、トリフロロメチル基あるいはヒドロキシメチル基を表し、 R^2 は相互に独立に炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ R^2 の少なくとも 1 つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか 2 つの R^2 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^2 が炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。)

【請求項 2】 前記酸解離性基含有樹脂がリビングラジカル重合開始剤を用いて得られる重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、特にKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用できる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近ではArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）等を用いた200nm程度以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射により酸を発生する成分である酸発生剤とによる化学増幅効果を利用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が数多く提案されている。

例えば、感放射線性樹脂組成物として、2-アルキル-2-アダマンチル基、または1-アダマンチル-1-アルキルアダマンチル基で保護されたアルカリ可溶性を有し、それ自身ではアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用でアルカリに易溶となる樹脂と特定のスルホニウム塩系酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物（特許文献1参照）。特定の基板密着性脂環式エステルと特定の脂環式骨格を有する酸脱離性のエステルに、第3成分として上記2成分の中間の極性を持つ特定の脂環式エステルを加えて3元共重合させたフォトレジスト用高分子化合物（特許文献2参照）、同じく脂環式骨格を有する特定構造の3種の単量体ユニットを特定の割合で含む樹脂（特許文献3参照）等が知られている。

【特許文献1】

特開2002-156750号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特開 2002-145955 号公報 (特許請求の範囲)

【特許公報 3】

特開 2002-201232 号公報 (特許請求の範囲)

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、半導体分野において、従来より高い集積度が求められるようになると、レジストである感放射線性樹脂組成物はより優れた解像度が必要とされるようになってきた。さらに微細なパターンニングにおいて、製造上のロットバラツキに与える原料の繰り返し精度が求められている。また、同時により微細化が進むにつれて、現像時に発生する微少な欠陥がデバイス設計において致命的な欠陥になる事例が数多く見られてきた。このような事態に対処させるために、レジストとしての解像度および露光量依存性などのプロセスマージンを向上させる開発は当然進めているが、現像時に発生する微少な欠陥が構成成分である樹脂に起因すると考え、そのレジスト溶剤への溶解性を高めることも急務となってきている。

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、特定の分子量分布を有する（メタ）アクリル系重合体、およびこの重合体を用いることにより、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、レジスト溶剤への溶解性に優れ、現像後のパターン側壁のラフネスを低減するとともに、製造安定性を高めることを可能にする感放射線性樹脂組成物の提供を目的とする。

【0004】

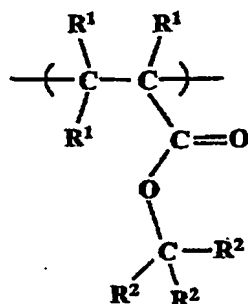
【課題を解決するための手段】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、

上記酸解離性基含有樹脂は、下記式（1）で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量（以下 M_w と略称する）と数平均分子量（以下 M_n と略称する）との比（ M_w/M_n ）が 1.5 よりも小さいことを特徴とする。

本発明において、 M_w および M_n は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算平均分子量をいう。

【化2】



(1)

式（１）において、 R^1 は互いに独立に水素、メチル基、トリフロロメチル基あるいはヒドロキシメチル基を表し、 R^2 は相互に独立に炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ R^2 の少なくとも１つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか２つの R^2 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^2 が炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。

【０００５】

また、上記酸解離性基含有樹脂がリビングラジカル重合開始剤を用いて得られる重合体であることを特徴とする。

また、上記酸解離性基含有樹脂は、該樹脂を構成する各繰り返し単位がランダムに重合された重合体であることを特徴とする。

【０００６】

リソグラフィー技術における微少な欠陥が生じる原因について研究したところ、基板製造上のロットバラツキに与える酸解離性基含有樹脂の分子量分布の変動寄与の大きいことが分かった。すなわち分子量分布を小さくする必要があることが分かった。また、レジストである感放射線性樹脂組成物を構成する樹脂成分の

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの溶媒に対する溶解性に原因があることが分かった。

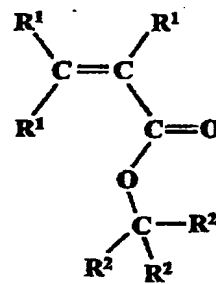
本発明は、リビングラジカル重合開始剤を用いることにより、 M_w/M_n の値を1.5よりも小さくすることができ、これにより、酸解離性基含有樹脂の分子量分布の変動を小さくできた。また、酸解離性基含有樹脂がランダム重合体であることにより、溶剤に対する溶解性が向上する。

【0007】

【発明の実施の形態】

式(1)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(1-1)で表される(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【化3】



(1-1)

上記式(1-1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ式(1)における R^1 および R^2 と同一である。

【0008】

R^2 における、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、または少なくとも1つが脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの R^2 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体としては、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、テトラシクロ[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン、アダマンタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これら脂環族環からなる基を例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブ

ロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等が挙げられる。

【0009】

また、 R^2 の1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基（即ち、 $=O$ 基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノメチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基が挙げられる。

これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0010】

また、 R^2 の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基が好ましい。

式(1)中の $-C(R^2)_3$ を形成する官能基側鎖として好ましいものを挙げると、

1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-*n*-プロピルアダマンタン-2-イル基、2

n -プロピル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピル
 アダマンタン-2-イル基、2-イソプロピル-3-ヒドロキシアダマンタン-
 2-イル基、2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-エチ
 ルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、8-メチルトリシクロ [5. 2
 . 1. 0², 6] デカ-8-イル基、8-エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0²
 , 6] デカ-8-イル基、4-メチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6.
 0², 7] ドデカ-4-イル基、4-エチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³
 , 6. 0², 7] ドデカ-4-イル基、1-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-
 2-イル) -1-メチルエチル基、1-(トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6]
 デカ-8-イル) -1-メチルエチル基、1-(テトラシクロ [6. 2. 1. 1³
 , 6. 0², 7] デカ-4-イル) -1-メチルエチル基、1-(アダマンタ
 ン-1-イル) -1-メチルエチル基、1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1
 -イル) -1-メチルエチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル基、1, 1-
 ジ (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エチル基、1, 1-ジ (トリシ
 クロ [5. 2. 1. 0², 6] デカ-8-イル) エチル基、1, 1-ジ (テトラ
 シクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカ-4-イル) エチル基、1,
 1-ジ (アダマンタン-1-イル) エチル基等が挙げられる。

【0011】

また、式 (1-1) で表される繰り返し単位を与える単量体の中で、好適な例
 を以下に挙げる。

(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ) アク
 リル酸 1-エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-メチ
 ル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸 1-エチル-1-シクロ
 ヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イルエス
 テル、(メタ) アクリル酸 2-メチル 3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエ
 ステル、(メタ) アクリル酸 2-エチルアダマンタン-2-イルエステル、(メ
 タ) アクリル酸 2-エチル 3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(
 メタ) アクリル酸 2- n -プロピル-アダマンタン-2-イルエステル、(メタ
) アクリル酸 2- n -プロピル 3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル

、(メタ) アクリル酸 2-イソプロピルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-イソプロピル 3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 8-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカー-8-イルエステル、(メタ) アクリル酸 8-エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカー-8-イルエステル、(メタ) アクリル酸 4-メチルトetraシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカー-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸 4-エチルトetraシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカー-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル)-1-メチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカー-8-イル)-1-メチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカー-4-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジシクロヘキシルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エチルエステル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ(トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカー-8-イル) エチルエステル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ(テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカー-4-イル) エチルエステル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ(アダマンタン-1-イル) エチルエステルが挙げられる。

【0012】

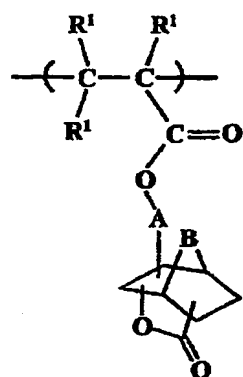
上記式 (1-1) で表される繰り返し単位を与える単量体の中で、特に好適な単量体としては、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸 1-エチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸 2-メチルアダマンタン

ー2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-n-プロピルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-イソプロピルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステルが挙げられる。これらは単独でも混合しても使用できる。

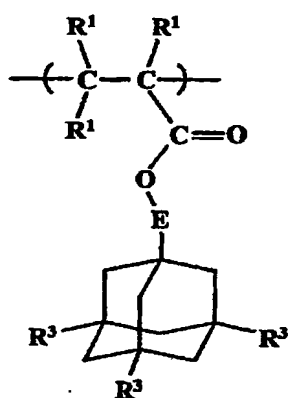
【0013】

本発明に係るMw/Mnが1.5よりも小さい酸解離性基含有樹脂は、式(1)で表される繰り返し単位とともに、下記式(2)～式(7)で表される繰り返し単位の少なくとも1つ以上から選ばれた繰り返し単位を含むことが好ましい。

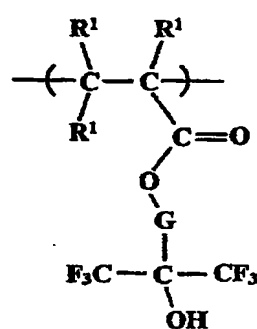
【化4】



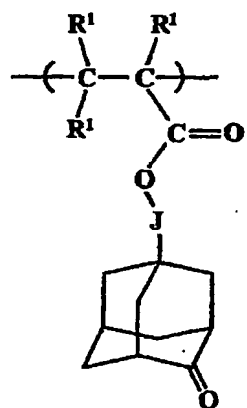
(2)



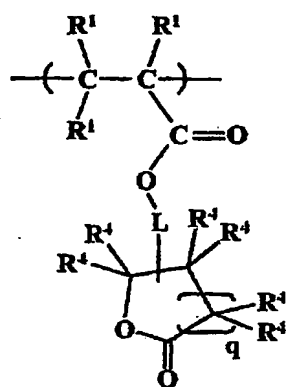
(3)



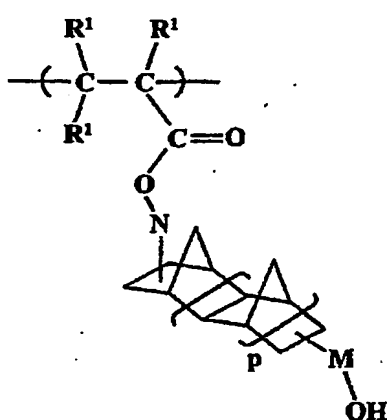
(4)



(5)



(6)



(7)

上記式(2)～(7)において、R¹は式(1)におけるR¹と同一である。

式(2)において、Aは単結合もしくは炭素数1～6の置換基を有していてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、モノまたはジアルキレングリコール

基、アルキレンエステル基を表し、Bは単結合もしくは炭素数1～3の置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキルオキシ基、酸素原子を表す。

式(3)において、Eは単結合もしくは炭素数1～3の2価のアルキル基を表し、 R^3 は相互に独立に水酸基、シアノ基、カルボキシル基、 $-COOR^5$ 、または $-Y-R^6$ を表し、 R^5 は水素原子あるいは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数3～20の脂環式のアルキル基、Yは相互に独立に単結合もしくは炭素数1～3の2価のアルキレン基を表し、 R^6 は相互に独立に水素原子、水酸基、シアノ基、または $-COOR^7$ 基を表す。ただし、少なくとも1つの R^3 が水素原子ではない。EおよびYとしては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

また、 $-COOR^7$ 基における R^7 としては、水素原子あるいは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数3～20の脂環式のアルキル基を表す。炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基を例示できる。炭素数3～20の脂環式のアルキル基としては、 $-C_nH_{2n-1}$ (*n*は3～20の整数)で表されるシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が、また、多環型脂環式アルキル基、例えばビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、テトラシクロ[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカニル基、アダマンチル基等、または、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上でシクロアルキル基または多環型脂環式アルキル基の一部を置換した基等が挙げられる。

式(4)において、Gは単結合、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数4～20の脂環式炭化水素基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

式(5)において、Jは単結合、炭素数1～20の置換基を有していてもよい

直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。

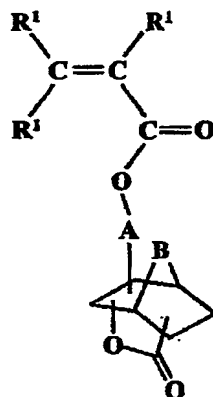
式(6)において、Lは単結合、炭素数1～20の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、R⁴は水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、炭素数3～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成したものを表す。qは1または2である。

式(7)において、N、Mはそれぞれ独立して単結合、炭素数1～20の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。pは0または1である。

【0014】

式(2)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(2-1)で表される化合物が挙げられる。

【化5】



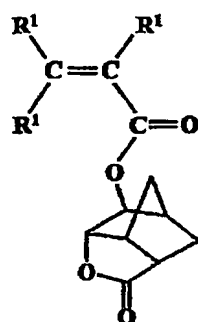
(2-1)

式(2-1)におけるR¹は水素原子あるいはメチル基を表し、AおよびBは、式(2)におけるAおよびBと同一である。なお、Aにおける炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基を例示できる。

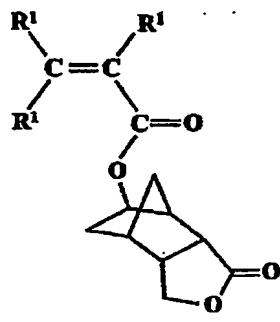
【0015】

式(2-1)で表される単量体の中で好ましい単量体としては、下記式(2-1-1)～(2-1-7)で表される単量体が挙げられる。

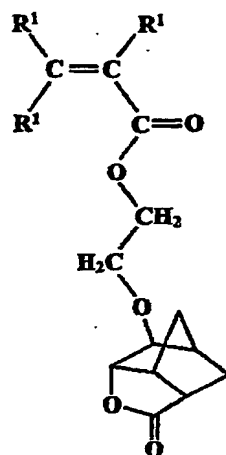
【化6】



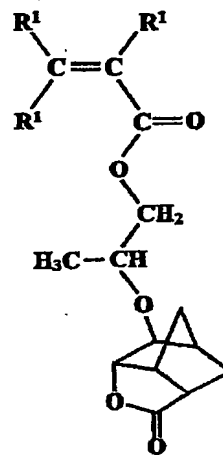
(2-1-1)



(2-1-2)

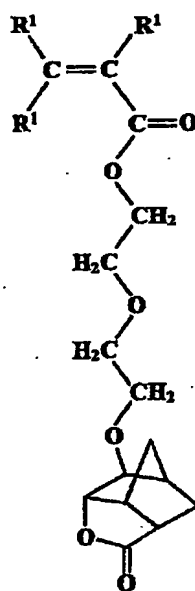


(2-1-3)

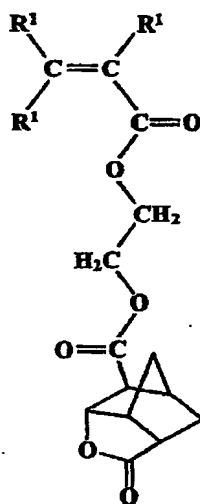


(2-1-4)

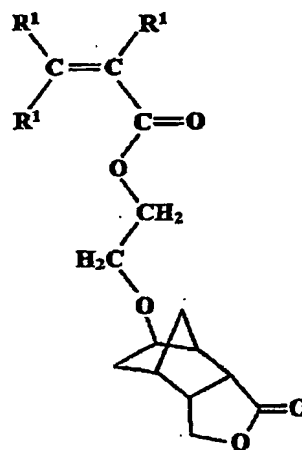
【化7】



(2-1-5)



(2-1-6)



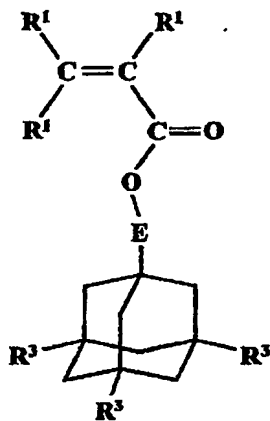
(2-1-7)

ここで R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基のいずれかであり、またノルボルナンの橋頭にあたる7位が、上記メチレン基に代わり酸素原子になったものも好ましい単量体として挙げられる。

【0016】

式(3)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(3-1)で表される化合物が挙げられる。

【化8】



(3-1)

式(3-1)において、R¹は水素原子あるいはメチル基を表し、EおよびR³は式(3)におけるEおよびR³と同一である。

【0017】

式(3-1)で表される単量体の中で好ましい単量体を以下に挙げる。

(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタンエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5-シアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-シアノ-5-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アク

リル酸 3-シアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3、5-ジシアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3、5-ジカルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシル-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3、5-ジメトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、

【0018】

(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-シアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3、5-ジヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-ヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3、5-ジシアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-メトキシカル

ボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシル-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジカルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシル-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3-メトキシカルボニル-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジメトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、

【0019】

(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5-シアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-シアノ-5-ヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-シアノ-5-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジシアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-シアノ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-シアノ-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシル-5-メチルアダマンタン-1-イルメチルエ

ステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジカルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシル-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-メトキシカルボニル-5-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジメトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、

【0020】

(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3-シアノ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3-メトキシカルボニル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、

(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-シアノ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-メトキシカルボニル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル等が挙げられる。

【0021】

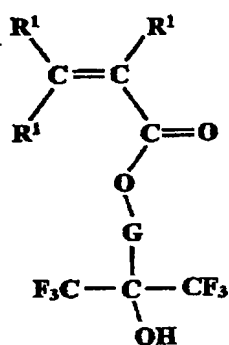
式(3-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-シアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)

）アクリル酸 3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、（メタ）アクリル酸 3-カルボキシル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、（メタ）アクリル酸 3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、等が挙げられる。

【0022】

式（4）で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式（4-1）で表される化合物が挙げられる。

【化9】

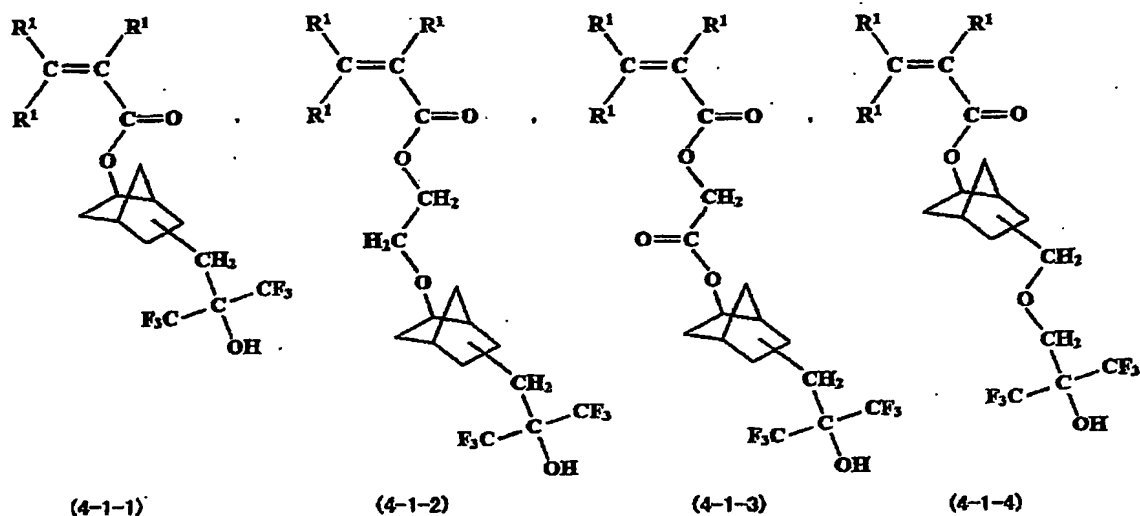


(4-1)

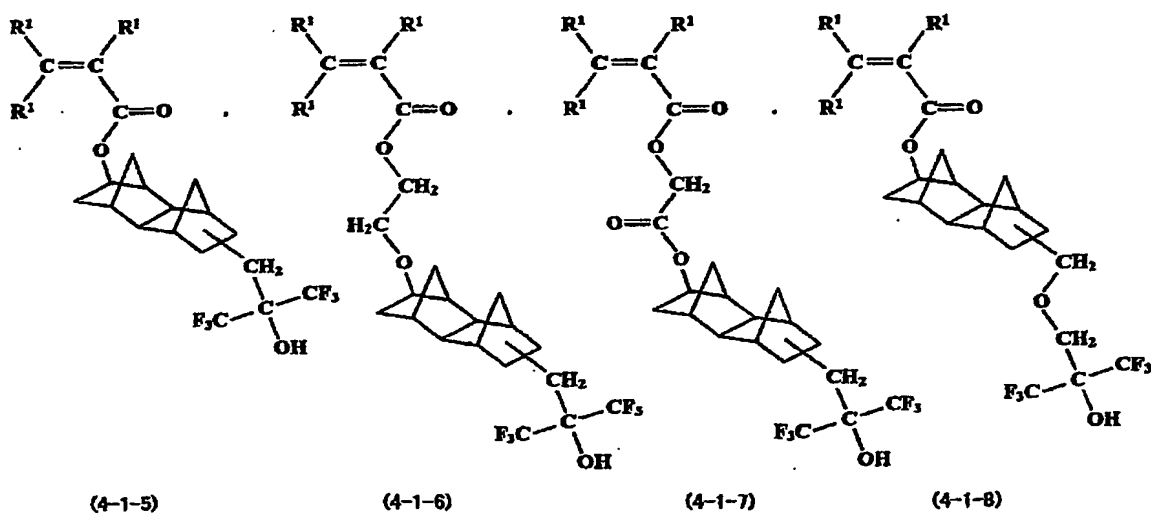
式（4-1）において、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基を表し、G は式（4）における G と同一である。

式（4-1）で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式（4-1-1）～式（4-1-8）で表される単量体が挙げられる。

【化 10】



【化 11】

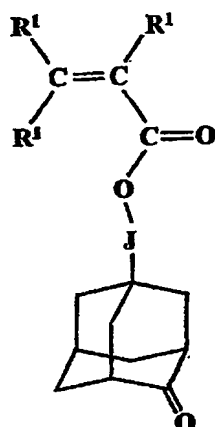


上式において、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基のいずれかであり、またノルボルナンの橋頭にあたる7位が、上記メチレン基に代わり酸素原子になったものも好ましい単量体として挙げられる。

【0023】

式(5)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(5-1)で表される化合物が挙げられる。

【化12】

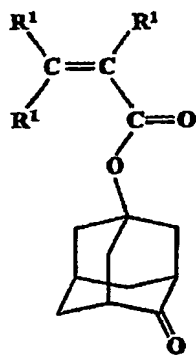


(5-1)

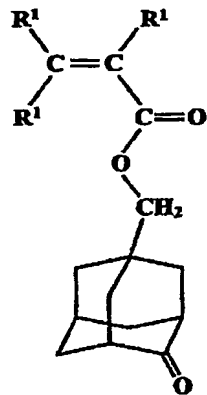
式(5-1)において、 R^1 は水素原子あるいはメチル基を表し、Jは式(5)におけるJと同一である。

式(5-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式(5-1-1)～式(5-1-4)で表される単量体が挙げられる。

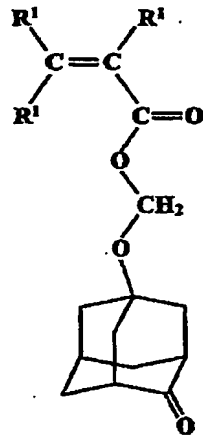
【化13】



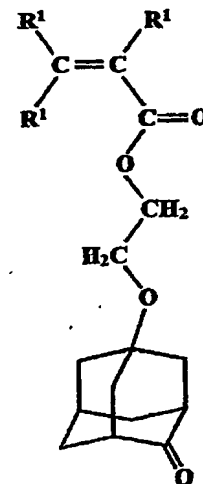
(5-1-1)



(5-1-2)



(5-1-3)



(5-1-4)

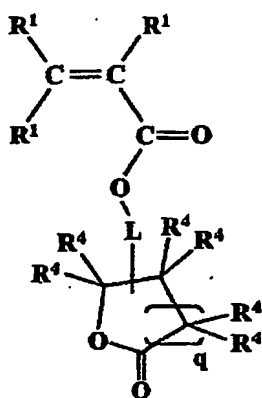
上式において、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基のいずれかである。

【0024】

式(6)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(6-1)

で表される化合物が挙げられる。

【化14】

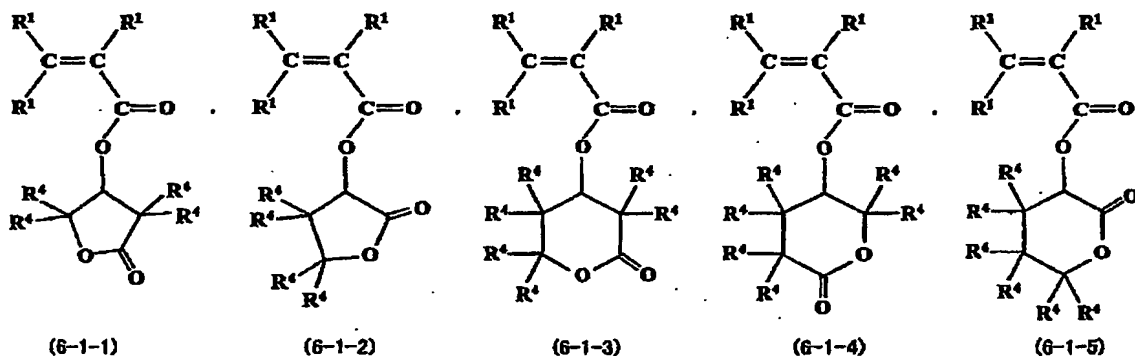


(6-1)

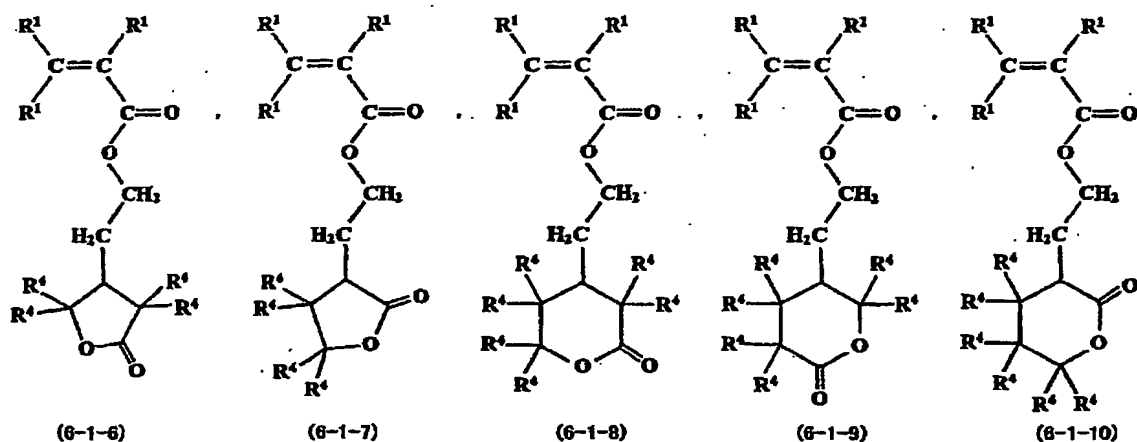
式(6-1)において、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基を表し、 q 、 L および R^4 は式(6)における q 、 L および R^4 と同一である。

式(6-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式(6-1-1)～式(6-1-15)で表される単量体が挙げられる。

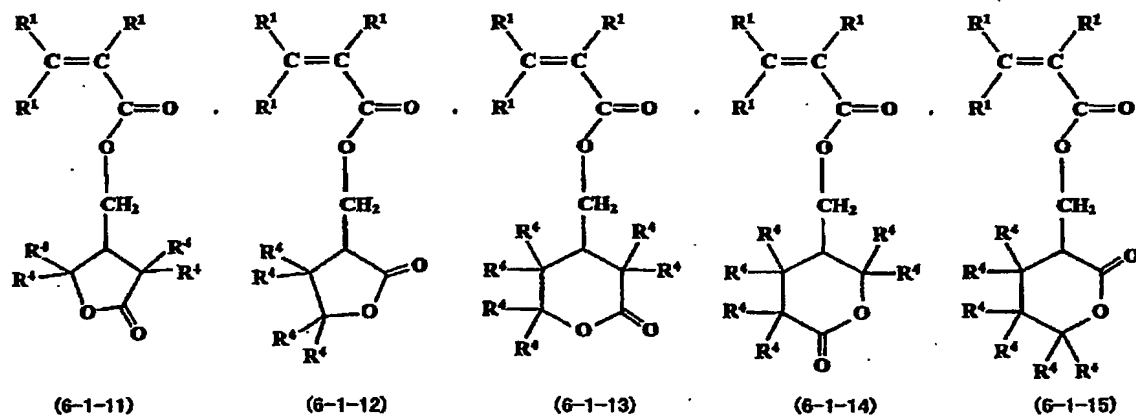
【化15】



【化16】



【化17】

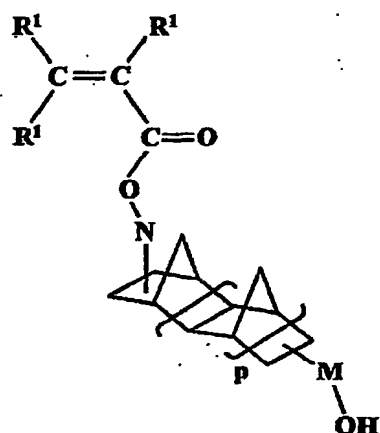


上式において、R⁴の好ましい具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

【0025】

式(7)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(7-1)で表される化合物が挙げられる。

【化18】

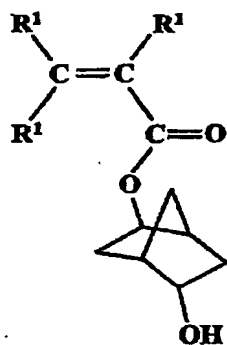


(7-1)

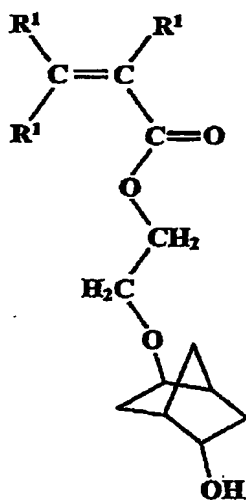
式(7-1)において、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基を表し、N、Mおよびpは式(7)におけるN、Mおよびpと同一である。

式(7-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式(7-1-1)～式(7-1-9)で表される単量体が挙げられる。

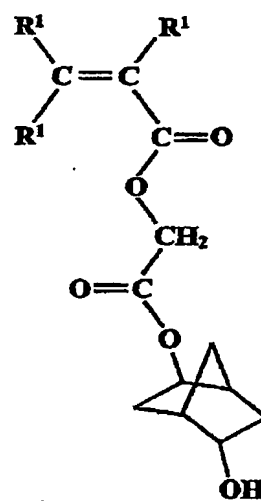
【化19】



(7-1-1)

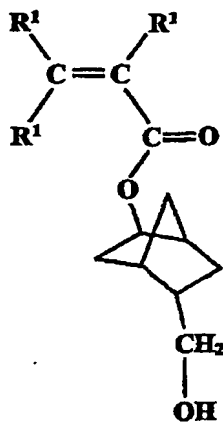


(7-1-2)

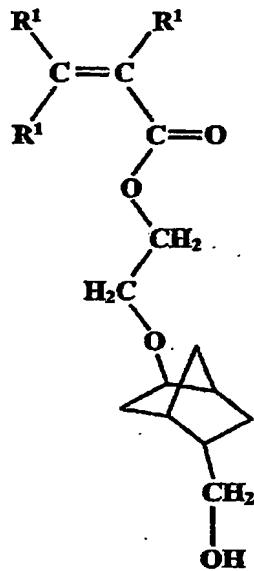


(7-1-3)

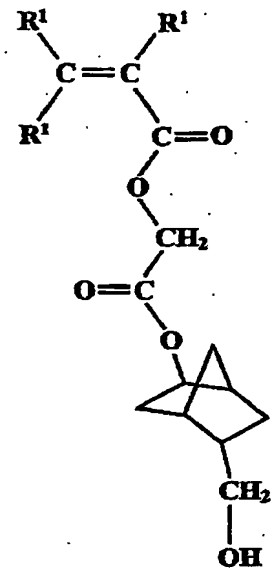
【化20】



(7-1-4)

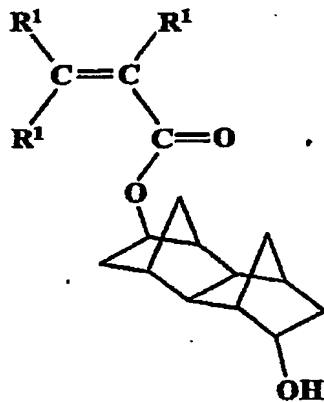


(7-1-5)

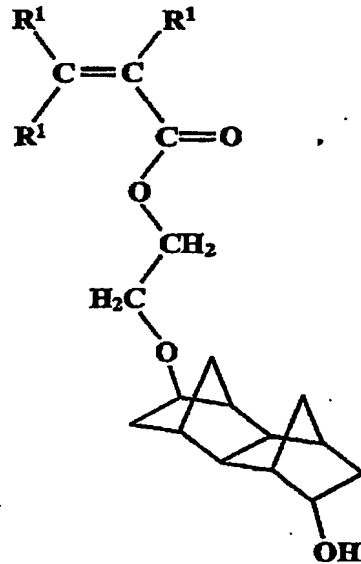


(7-1-6)

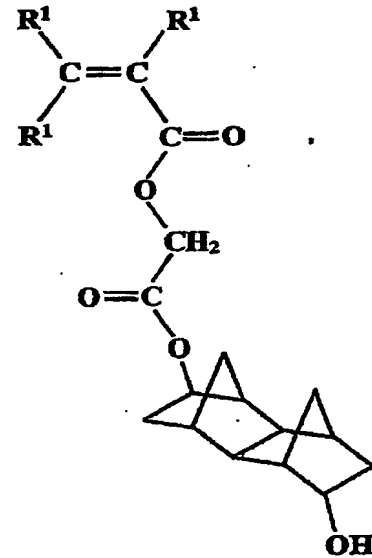
【化21】



(7-1-7)



(7-1-8)



(7-1-9)

【0026】

本発明に係る M_w/M_n が1.5よりも小さい酸解離性基含有樹脂は、式(1)～式(7)で表される繰り返し単位以外に更に他の繰り返し単位を含むことができる。

他の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸ヒドロ

キシメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシメチルエステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-5(6)-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-9(10)-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7]ドデカ-4-イル、(メタ)アクリル酸カルボキシメチルエステル、(メタ)アクリル酸-2-カルボキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸-3-カルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5(6)-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-9(10)-カルボキシテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7]ドデカ-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸シアノメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-2-シアノエチルエステル、(メタ)アクリル酸-3-シアノアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸-5(6)-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-9(10)-シアノテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7]ドデカ-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸アダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプター-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0²,6]デカ-8-イルエステル；

【0027】

(メタ)アクリル酸-7-オキソ-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクター-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクター-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2,2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-

－イルエステル、(メタ)アクリル酸－4, 4－ジメチル－2－オキソテトラヒドロフラン－3－イルエステル、(メタ)アクリル酸－5, 5－ジメチル－2－オキソテトラヒドロフラン－3－イルエステル、(メタ)アクリル酸－5－オキソテトラヒドロフラン－2－イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸－3, 3－ジメチル－5－オキソテトラヒドロフラン－2－イルメチルエステル、

【0028】

N, N－ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等；メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2, 5－ジメチル－2, 5－ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2－アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3－アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4－アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0029】

本発明に係る M_w/M_n が1.5よりも小さい酸解離性基含有樹脂は、式(1)で表される繰返し単位とともに、式(2)ないし式(7)で表される繰返し単位の少なくとも1つの繰返し単位で構成することが好ましい。

繰返し単位(1)の共重合体中での割合は、全繰返し単位に対して、15～70モル%、好ましくは15～25モル%である。15モル%未満では、レジストとしての解像性が劣化する傾向であり、70モル%をこえるとレジストとしての現像性が低下する傾向にある。

繰返し単位(2)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(2)の割合は、全繰返し単位に対して、5～70モル%、好ましくは5～60モル%； 繰返し単位(3)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(3)の割合は、全繰返し単位に対して、5～70モル%、好ましくは5～50モル%； 繰返し単位(4)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(4)の割合は、全繰返し単位に対して、5～70モル%、好ましくは5～50モル%； 繰返し単位(5)を共重合体中に有する場合における、繰返し

し単位 (5) の割合は、全繰り返し単位に対して、5～70モル%、好ましくは5～50モル%；繰り返し単位 (6) を共重合体中に有する場合における、繰り返し単位 (6) の割合は、全繰り返し単位に対して、5～70モル%、好ましくは5～50モル%；繰り返し単位 (7) を共重合体中に有する場合における、繰り返し単位 (7) の割合は、全繰り返し単位に対して、5～70モル%、好ましくは5～50モル%である。繰り返し単位 (2) の含有率が70モル%をこえると解像度の劣化およびレジスト溶媒への溶解性が低下する傾向にある。繰り返し単位 (3) の含有率が70モル%をこえると現像性が低下する傾向にある。繰り返し単位 (4) の含有率が70モル%をこえるとドライエッチング耐性が低下する傾向にある。繰り返し単位 (5) の含有率が70モル%をこえると解像度が低下する傾向にある。繰り返し単位 (6) の含有率が70モル%をこえると現像性が低下する傾向にある。繰り返し単位 (7) の含有率が70モル%をこえると現像性が低下する傾向にある。

【0030】

酸解離性基含有樹脂は、リビングラジカル重合開始剤を用いるリビングラジカル重合により M_w/M_n の値を容易に1.5よりも小さくすることができる。

本発明に用いるリビングラジカル重合としては、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合を意味する。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。リビングラジカル重合は近年様々な研究グループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体 (J. Am. Chem. Soc. 1994、116、7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules、1994、27、7228)、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合 (特開2002-145972、特開2002-80523、特開2001-261733、特開2000-264914)、RCSSを成長末端に有するもの (WO9801478A1、WO9858974A1、WO9935177A1

、WO9931144、US6380335B1)などが挙げられる。

【0031】

以下、本発明に好適なリビングラジカル重合系について説明する。

酸解離性基含有樹脂を製造するためのリビングラジカル重合のうちで、まず、熱ラジカル発生剤とニトロキシド化合物を開始剤に用いる例において、リビングラジカル重合開始剤のニトロキシド化合物におけるラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N-O \cdot)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。

具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミノオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いることもできる。

【0032】

上記ラジカルキャッピング剤は熱ラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤と熱ラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性単量体の重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、熱ラジカル発生剤0.1~10モルが適当である。

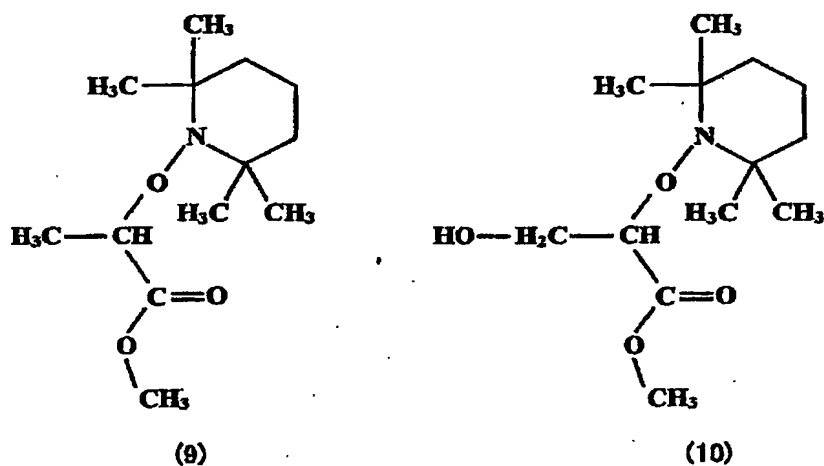
熱ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドやアゾ化合物が好ましい。この

パーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；ジクミルパーオキシド、ジーターブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（４－ターブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類；ターブチルパーオキシオクトエート、ターブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。アゾ化合物としては、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビスー（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビスー（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、アゾビスイソ酪酸ジメチル等が挙げられ、特にアゾビスイソ酪酸ジメチルが好ましい。

【0033】

また、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、１９９５年、２８巻、２９９３頁で報告されているように、熱ラジカル発生剤とラジカルキヤッピング剤を用いる例の代わりに、式（９）および式（１０）に示すアルコキシアミン化合物類を開始剤として用いることができる。

【化２２】



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが式（１０）に示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体を得られる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられる単量体、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

【0034】

リビングラジカル重合開始剤として、遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物、およびリース酸またはアミンからなる重合開始剤を用いることができる。

遷移金属錯体を構成する中心金属としては、鉄、銅、ニッケル、ロジウム、ルテニウム、レニウム等の周期律表第7～11族元素（日本化学会編「化学便覧基礎編I改訂第4版」（1993年）記載の周期律表による）が好ましく挙げられる。中でもルテニウムや銅が好ましい。

ルテニウムを中心金属とする遷移金属錯体の具体例としては、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリブチルホスフィン）ルテニウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロ *p*-シメンルテニウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）ルテニウム、シス-ジクロロビス（2, 2'-ビピリジン）ルテニウム、ジクロロトリス（1, 10-フェナントロリン）ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロインデニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム等が挙げられ、特にジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム又はクロロインデニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムが好ましく挙げられる。

【0035】

有機ハロゲン化合物は、重合開始剤として機能する。このような有機ハロゲン化合物としては、 α -ハロゲノカルボニル化合物または α -ハロゲノカルボン酸エステルを使用でき、中でも α -ハロゲノカルボン酸エステルが好ましく、その具体例として2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチル、2-クロロ-2, 4, 4-トリメチルグルタル酸ジメチル等を挙げることができる。

【0036】

ルイス酸またはアミンは、活性化剤として機能する。このようなルイス酸としては、例えばアルミニウムトリイソプロポキシドやアルミニウムトリ（*t*-ブトキシド）等のアルミニウムトリアルコキシド；ビス（2，6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ）メチルアルミニウム、ビス（2，4，6-トリ-*t*-ブチルフェノキシ）メチルアルミニウム等のビス（置換アリールオキシ）アルキルアルミニウム；トリス（2，6-ジフェニルフェノキシ）アルミニウムなどのトリス（置換アリールオキシ）アルミニウム；チタンテトライソプロポキシド等のチタンテトラアルコキシド等を挙げることができ、好ましくはアルミニウムトリアルコキシドであり、特に好ましくはアルミニウムトリイソプロポキシドである。

アミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン等の脂肪族第1級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族第3級アミン等の脂肪族アミン；N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N''，N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、1，1，4，7，10，10-ヘキサメチルトリエチレントトラアミン等の脂肪族ポリアミン；アニリン、トリイジンなどの芳香族第1級アミン、ジフェニルアミンなどの芳香族第2級アミン、トリフェニルアミンなどの芳香族第3級アミン等の芳香族アミンなどを挙げることができる。中でも、脂肪族アミンが好ましく、特にブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなどが好ましい。

【0037】

遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物、およびルイス酸またはアミンからなる重合開始剤系における各成分の含有割合については、必ずしも限定されるものではないが、有機ハロゲン化合物に対する遷移金属錯体の割合が低すぎると重合が遅くなる傾向があり、逆に、高すぎると得られる重合体の分子量分布が広くなる傾向があるので、遷移金属錯体：有機ハロゲン化合物のモル比は0.05：1～1：1の範囲であることが好ましい。また、遷移金属錯体に対するルイス酸または

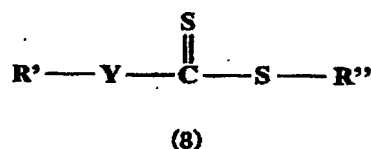
アミンの割合が低すぎると重合が遅くなり、逆に、高すぎると得られる重合体の分子量分布が広がる傾向があるので、有機ハロゲン化合物：ルイス酸またはアミンのモル比は1：1～1：10の範囲内であることが好ましい。

上記リビングラジカル重合開始剤系は、通常、使用直前に遷移金属錯体、有機ハロゲン化合物の重合開始剤、およびルイス酸またはアミンの活性化剤を常法により混合することにより調製することができる。また、遷移金属錯体、重合開始剤および活性化剤をそれぞれ別々に保管しておき、重合反応系中にそれぞれ別々に添加し、重合反応系中で混合してリビングラジカル重合開始剤系として機能するようにしてもよい。

【0038】

他のリビングラジカル重合開始剤としては式(8)に表す化合物が挙げられる。

【化23】



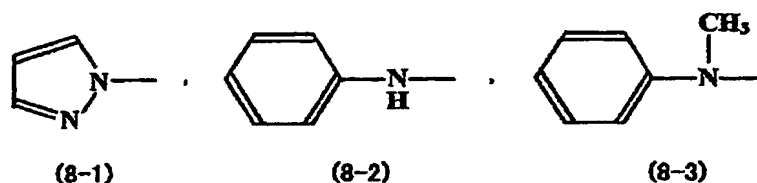
式(8)中、R' はエステル基やエーテル基、アミノ基、アミド基などを含んでもよい炭素数1～15のアルキル基またはアリール基を表し、Yは単結合、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を表し、R'' はエステル基やエーテル基、アミノ基などを含んでもよい炭素数1～15のアルキル基またはアリール基を表す。

R' として、Yが単結合の場合に特に好ましいものの具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基などが挙げられる。

Yが酸素原子の場合に特に好ましいものの具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基などが挙げられる。

Yが窒素原子の場合、上記式(8)中のR'-Yは(R')(R')N-となるが、そのときのR'の特に好ましいものの具体例として、独立してメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、ピペリジニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アセトアミド基などが挙げられる。また、R'が環を形成していてもよく、その場合、式(8-1)～式(8-3)で表される基が挙げられる。

【化24】

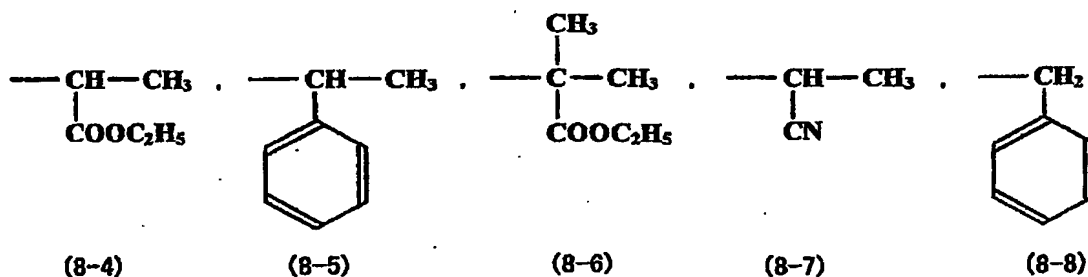


【0039】

Yが硫黄原子の場合に特に好ましいものの具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基などが挙げられる。

また、R''の特に好ましいものの具体例として、式(8-4)～式(8-8)で表される基が挙げられる。

【化25】



【0040】

上記重合開始剤は、熱や光ラジカル発生剤と併用して使用することができる。

熱ラジカル発生剤の具体例としては、2, 2-アゾビス (イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-シアノ-2-ブタン)、ジメチル 2, 2'-アゾビスジメチルイソブチラート、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(t-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(1, 1)-ビス (ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-ヒドロキシエチル] -プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス (N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン) ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス (N, N'-ジメチレンイソブチルアミン)、2, 2'-アゾビス (2-メチル-N-[1, 1-ビス (ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス (2-メチル-N-[1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2-アゾビス (イソブチルアミド) ジヒドラート)、2, 2'-アゾビス (2, 2, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパン)、t-ブチルペルオキシアセタート、t-ブチルペルオキシベンゾアート、t-ブチルペルオキシオクタート、t-ブチルペルオキシネオデカノアート、t-ブチルペルオキシイソブチラート、t-アミルペルオキシピバラート、t-ブチルペルオキシピバラート、ジ-イソプロピルペルオキシジカルボナート、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボナート、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ジ-t-一次亜硝酸ブチル、次亜硝酸ジクミルなどが挙げられる。

【0041】

リビングラジカル重合に使用される溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン等のシクロアルカン類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類；γ-ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーエ

ル類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン系極性溶媒、または無溶剤を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、上記重合における反応温度は、通常、40～150℃、好ましくは50～130℃であり、反応時間は、通常、1～96時間、好ましくは1～48時間である。

【0042】

本発明に係る酸解離性基含有樹脂は、該樹脂を構成する各繰り返し単位がブロック的にならないで、ランダムに重合された重合体であることが好ましい。

各繰り返し単位を構成する単量体をランダムに重合する手段としては、上記式(1)ないし(6)で表される繰り返し単位を生成する単量体を一括して、または混合したものを滴下して重合することにより得られる。

得られた酸解離性基含有樹脂は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCで0.1重量%等であることが好ましく、それによりレジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化のないレジストが得られる。

【0043】

本発明に係る酸解離性基含有樹脂の精製法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法や蓚酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することで金属をキレート状態にして除去する方法等が挙げられる。また、残留単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去する方法としては、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状

態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法がある。また、これらの方法を組み合わせることもできる。

上記再沈澱法に用いられる貧溶媒としては、精製する樹脂の物性等に左右され一概には例示することはできない。適宜、貧溶媒は選定されるものである。

【0044】

酸解離性基含有樹脂の M_w はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量であり、その値は、通常、1,000~300,000、好ましくは2,000~200,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。この場合、樹脂の M_w が1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000をこえると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、樹脂の M_w と M_n との比 (M_w/M_n) は、通常、1~1.5、好ましくは1~1.3である。

本発明において、酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0045】

上記酸解離性基含有樹脂に、放射線の照射により酸を発生する成分である感放射線性酸発生剤を組み合わせることにより感放射線性樹脂組成物が得られる。

感放射線性酸発生剤として好ましいものとしては、

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンズルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンズルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンズルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンズルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².5¹⁷.1⁰]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンズルホネート、トリフェニルスルホニウム N,N -ビス(ノナフルオロー n -ブタンズルホニル)イミデート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、

【0046】

4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-(3-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムN, N-ビス(ノナフルオロー n -ブタンスルホニル)イミデート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、

【0047】

4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム2-(3-テトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムN, N-ビス(ノナフルオロー n -ブタンスルホニル)イミデート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、

【0048】

トリ(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリ(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、トリ(4-t-ブチルフェニル)スルホニウム2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン

スルホネート、トリ (4-*t*-ブチルフェニル) スルホニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリ (4-*t*-ブチルフェニル) スルホニウム N, N-ビス (ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニル) イミデート、トリ (4-*t*-ブチルフェニル) スルホニウムカンファースルホネート、

【0049】

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム N, N-ビス (ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニル) イミデート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、

【0050】

ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム N, N-ビス (ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニル) イミデート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネート、

【0051】

1- (4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-

(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

【0052】

1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

【0053】

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオ

キシ) スクシンイミド、N-(2-(3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、

【0054】

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオローn-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-(3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、等が挙げられる。

【0055】

本発明において、感放射線性酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

感放射線性酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、酸解離性基含有樹脂100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.1~7重量部である。この場合、感放射線性酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20重量部をこえると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0056】

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、「3級アミン化合物」、「アミド基含有化合物」、「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」、「含窒素複素環化合物」等を挙げることができる。

【0057】

「3級アミン化合物」としては、例えば、トリエチルアミン、トリー n-プロピルアミン、トリー n-ブチルアミン、トリー n-ペンチルアミン、トリー n-ヘキシルアミン、トリー n-ヘプチルアミン、トリー n-オクチルアミン、トリー n-ノニルアミン、トリー n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N，N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2，6-ジメチルアニリン、2，6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類；トリエタノールアミン、ジエタノールアニリンなどのアルカノールアミン類；N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、1，3-ビス [1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル] ベンゼンテトラメチレンジアミン、2，2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1，4-ビス [1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル] ベンゼン、1，3-ビス [1-（4-アミノフェニル）-1-メチ

ルエチル] ベンゼン、ビス (2-ジメチルアミノエチル) エーテル、ビス (2-ジエチルアミノエチル) エーテル等を挙げることができる。

【0058】

「アミド基含有化合物」としては、例えば、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-オクチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、1-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、*t*-ブチル (テトラヒドロ-2-オキサ-3-フラニル) カルバメート、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-*t*-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-*t*-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物等を挙げることができる。

【0059】

「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

「含窒素複素環化合物」としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダ

ゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

【0060】

これらの含窒素有機化合物のうち、3級アミン化合物、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物等が好ましく、またアミド基含有化合物の中ではN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましく、含窒素複素環化合物の中ではイミダゾール類が好ましい。

酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、樹脂100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部をこえると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0061】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性有機基を含有する／しない添加剤を配合することができる。

このような添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸tert-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸tert-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタ

ンカルボン酸 α -ブチロラクトンエステル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸 *t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジ酢酸ジ-*t*-ブチル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (アダマンチルカルボニルオキシ) ヘキサン、デオキシコール酸 *t*-ブチル、デオキシコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸 2-エトキシエチル、デオキシコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸 3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル、リトコール酸 *t*-ブチル、リトコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸時プロピル、アジピン酸ジ *n*-ブチル、アジピン酸ジ *t*-ブチル等を挙げることができる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

脂環族添加剤の配合量は、樹脂100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部をこえると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0062】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン *n*-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン *n*-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341 (信越化学工業 (株) 製)、ポリフロー No. 75, 同 No. 95 (共栄社化学 (株) 製)、エフトップ EF301, 同 EF303, 同 EF352 (トーケム

プロダクツ (株) 製)、メガファックス F171, 同 F173 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、フロラード FC430, 同 FC431 (住友スリーエム (株) 製)、アサヒガード AG710, サーフロン S-382, 同 SC-101, 同 SC-102, 同 SC-103, 同 SC-104, 同 SC-105, 同 SC-106 (旭硝子 (株) 製) 等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、樹脂 (A) 100 重量部に対して、通常、2 重量部以下である。

【0063】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、感度等を改良する作用を示す増感剤を配合することができる。好ましい増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、樹脂 100 重量部当り、好ましくは 50 重量部以下である。

さらに、上記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0064】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、3～50 重量%、好ましくは 5～25 重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径 0.2 μ m 程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチ

ルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸 *n*-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、例中、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、 γ -ブチロラクトン等が好ましい。

【0065】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、樹脂中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行なったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、例えば、紫外線、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（極紫外線、波長13nm等）等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用することができるが、これらのうち遠紫外線、電子線が好ましい。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成

物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0066】

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。このPEBにより、樹脂（A）中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

【0067】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等の開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%をこえると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0068】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の方法で行なった。

(1) Mw:

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル／分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

（2）感度：

ArF光源にて露光を行なう場合、ウエハー表面に膜厚780オングストロームのARC29（Brewer Science社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC29）を用い、各組成物溶液を、基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行なって形成した膜厚0.34 μ mのレジスト被膜に、ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（開口数0.55）を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行なったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.16 μ mのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

（3）側壁ラフネス（LER）観測：

最適露光量にて解像した160nm1L／1Sパターンの観測において、日立製測長SEM：S9220にてパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを3シグマで表現した値を表2に示した。

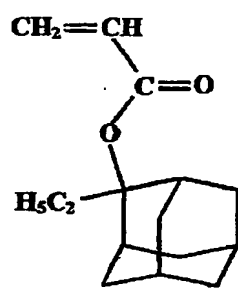
（4）分子量ロット間差：

各合成例において、同一の条件で酸解離性基含有樹脂を5回合成し、それぞれ得られた樹脂のMwを測定した。測定数5の標準偏差を求め、分子量ロット間差とした。

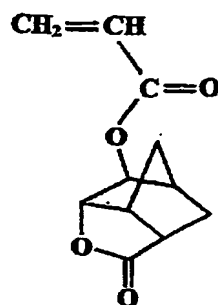
【0069】

合成例1

【化 26】



(S1-1)



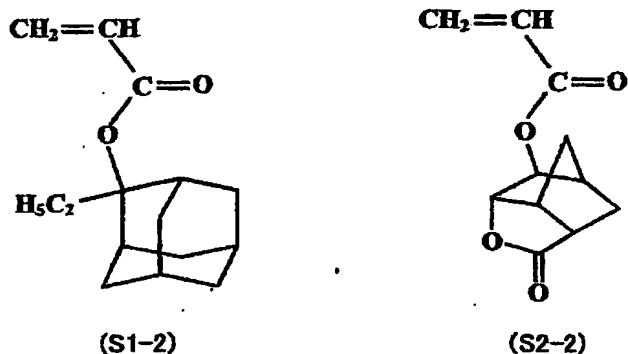
(S2-1)

化合物 (S1-1) 42.87 g (40 mol %)、化合物 (S2-1) 57.13 g (60 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.71 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.63 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.38 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (78 g、収率 78%)。この樹脂は $M_w = 6600$ 、 $M_w/M_n = 1.37$ であり、化合物 (S1-1)、化合物 (S2-1) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 39.1 : 60.9 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-1) とする。

【0070】

合成例 2

【化 27】

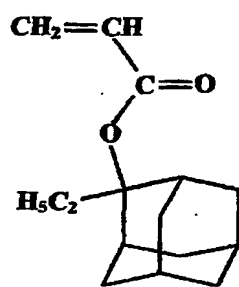


化合物 (S1-2) 42.87 g (40 mol %)、化合物 (S2-2) 57.13 g (60 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-メトキシチオカルボニルスルファニルプロピオン酸エチルエステル 2.86 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (75 g、収率 75%)。この樹脂は $M_w = 7000$ 、 $M_w/M_n = 1.28$ であり、化合物 (S1-2)、化合物 (S2-2) で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が 39.1 : 60.9 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-2) とする。

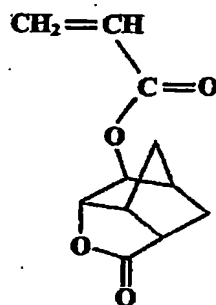
【0071】

合成例 3

【化 28】



(S1-3)



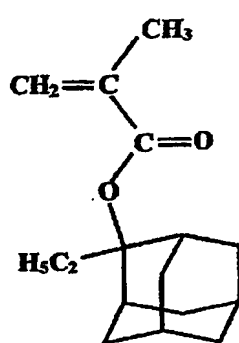
(S2-3)

化合物 (S1-3) 42.87 g (40 mol %)、化合物 (S2-3) 57.13 g (60 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-1-イルオキシ)-プロピオン酸メチルエステル 3.34 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (80 g、収率 80%)。この樹脂は $M_w = 7800$ 、 $M_w / M_n = 1.45$ であり、化合物 (S1-3)、化合物 (S2-3) で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が 39.1 : 60.9 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-3) とする。

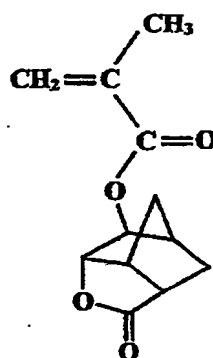
【0072】

合成例 4

【化 29】



(S1-4)



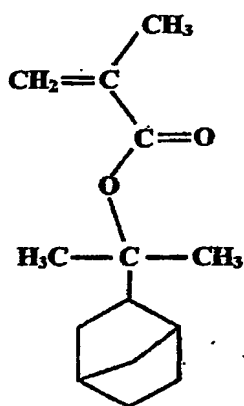
(S2-4)

化合物 (S1-4) 42.69 g (40 mol %)、化合物 (S2-4) 57.31 g (60 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.55 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 9.99 g、ペンタメチルジエチレン トリアミン 2.24 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (78 g、収率 78%)。この樹脂は $M_w = 7400$ 、 $M_w/M_n = 1.40$ であり、化合物 (S1-4)、化合物 (S2-4) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 38.5 : 61.5 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-4) とする。

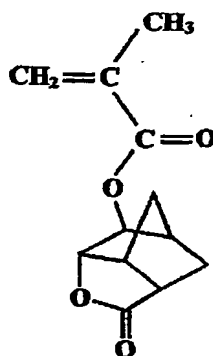
【0073】

合成例 5

【化 30】



(S1-5)



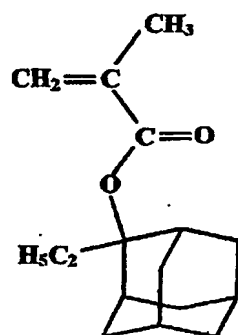
(S2-5)

化合物 (S1-5) 40.01 g (40 mol %)、化合物 (S2-5) 59.99 g (60 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.67 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.46 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.34 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (76 g、収率 76%)。この樹脂は $M_w = 7600$ 、 $M_w/M_n = 1.41$ であり、化合物 (S1-5)、化合物 (S2-5) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 39.1 : 60.9 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-5) とする。

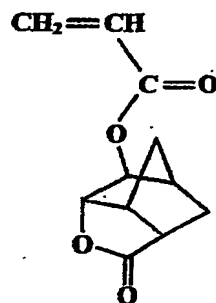
【0074】

合成例 6

【化 3 1】



(S1-6)



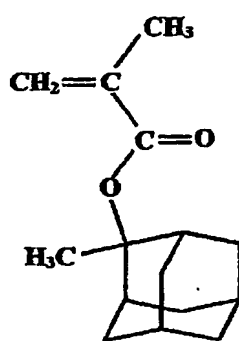
(S2-6)

化合物 (S1-6) 44.30 g (40 mol %)、化合物 (S2-6) 55.70 g (60 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.64 g、クロロインデニルピス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.37 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.32 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (76 g、収率 76%)。この樹脂は $M_w = 6500$ 、 $M_w/M_n = 1.35$ であり、化合物 (S1-6)、化合物 (S2-6) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 38.5 : 61.5 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-6) とする。

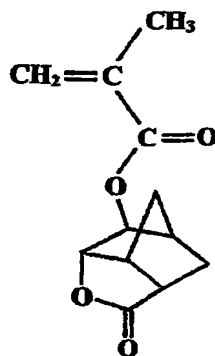
【0075】

合成例 7

【化32】



(S1-7)



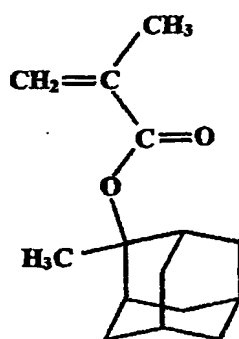
(S2-7)

化合物 (S1-7) 41.28 g (40 mol %)、化合物 (S2-7) 58.72 g (60 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.71 g、クロロインデニルピス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.63 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.38 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (77 g、収率 77%)。この樹脂は $M_w = 7700$ 、 $M_w/M_n = 1.46$ であり、化合物 (S1-7)、化合物 (S2-7) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 38.5 : 61.5 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-7) とする。

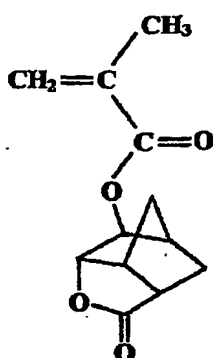
【0076】

合成例 8

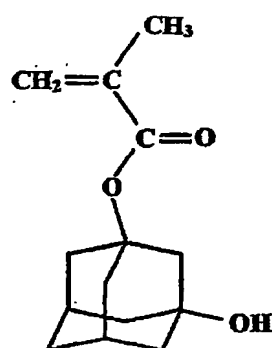
【化 3 3】



(S1-8)



(S2-8)



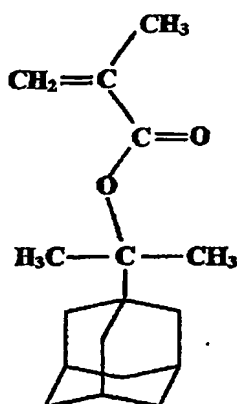
(S3-8)

化合物 (S1-8) 35.88 g (35 mol %)、化合物 (S2-8) 48.61 g (50 mol %)、化合物 (S3-8) 15.51 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.16 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.48 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.90 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (72 g、収率 72%)。この樹脂は $M_w = 7800$ 、 $M_w/M_n = 1.44$ であり、化合物 (S1-8)、化合物 (S2-8)、化合物 (S3-8) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.0 : 51.1 : 14.9 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-8) とする。

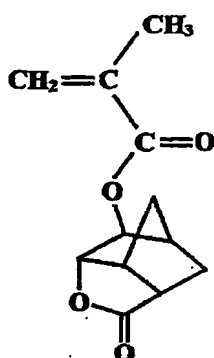
【0077】

合成例 9

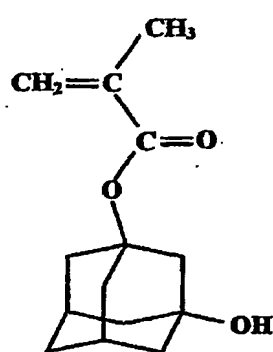
【化 3 4】



(S1-9)



(S2-9)



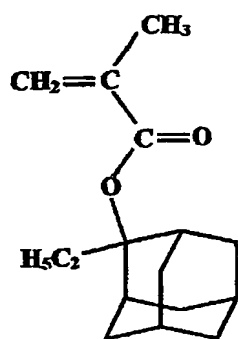
(S3-9)

化合物 (S1-9) 38.52 g (35 mol %)、化合物 (S2-7) 46.61 g (50 mol %)、化合物 (S3-7) 14.87 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.07 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.13 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.82 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (73 g、収率 73%)。この樹脂は $M_w = 8000$ 、 $M_w/M_n = 1.46$ であり、化合物 (S1-9)、化合物 (S2-9)、化合物 (S3-9) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.2 : 51.0 : 14.8 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-9) とする。

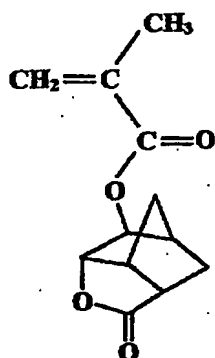
【0078】

合成例 10

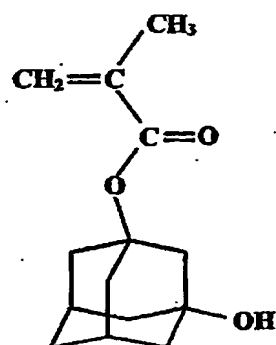
【化 35】



(S1-10)



(S2-10)



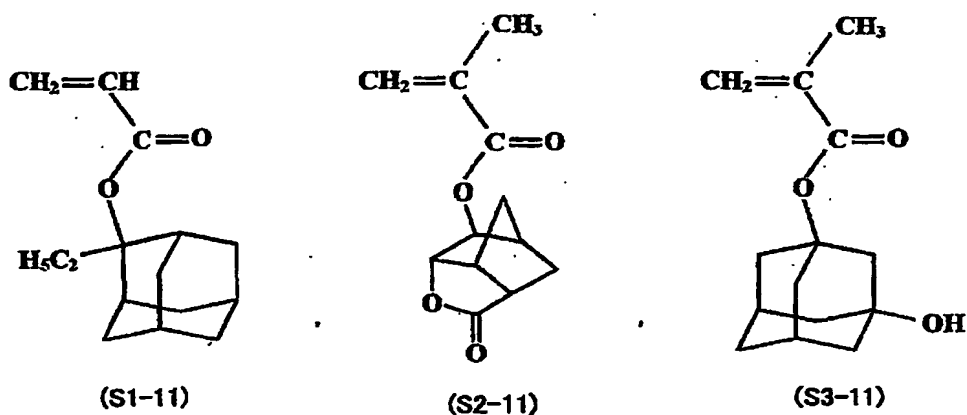
(S3-10)

化合物 (S1-10) 37.23 g (35 mol %)、化合物 (S2-10) 47.59 g (50 mol %)、化合物 (S3-10) 15.18 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.12 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.30 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.86 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (73 g、収率 73%)。この樹脂は $M_w = 7800$ 、 $M_w/M_n = 1.48$ であり、化合物 (S1-10)、化合物 (S2-10)、化合物 (S3-10) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 33.2 : 51.5 : 15.3 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-10) とする。

【0079】

合成例 11

【化36】

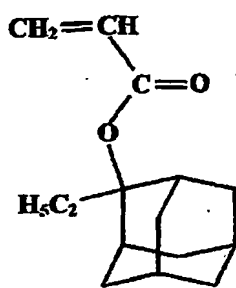


化合物 (S1-11) 35.88 g (35 mol%)、化合物 (S2-11) 48.61 g (50 mol%)、化合物 (S3-11) 15.51 g (15 mol%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.16 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.48 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.90 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (73 g、収率 73%)。この樹脂は $M_w = 8500$ 、 $M_w/M_n = 1.42$ であり、化合物 (S1-11)、化合物 (S2-11)、化合物 (S3-11) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.0 : 51.0 : 15.0 (mol%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-11) とする。

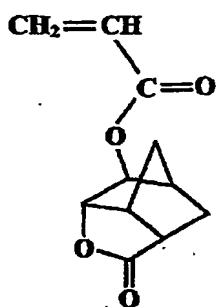
【0080】

合成例 12

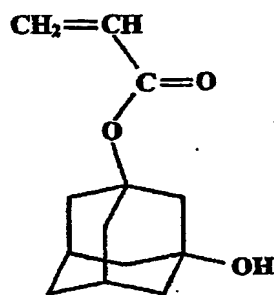
【化 37】



(S1-12)



(S2-12)



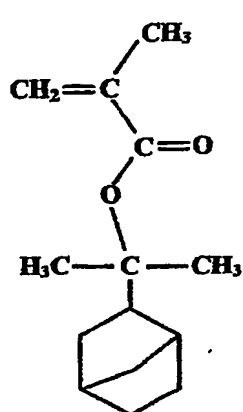
(S3-12)

化合物 (S1-12) 37.32 g (35 mol %)、化合物 (S2-12) 47.37 g (50 mol %)、化合物 (S3-12) 15.31 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.61 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.24 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.29 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (72 g、収率 72%)。この樹脂は $M_w = 8100$ 、 $M_w/M_n = 1.33$ であり、化合物 (S1-12)、化合物 (S2-12)、化合物 (S3-12) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.5 : 50.5 : 15.0 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-12) とする。

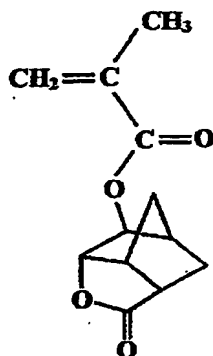
【0081】

合成例 13

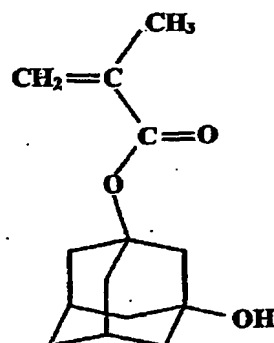
【化 38】



(S1-13)



(S2-13)



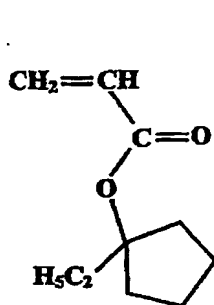
(S3-13)

化合物 (S1-13) 34.68 g (35 mol %)、化合物 (S2-13) 49.52 g (50 mol %)、化合物 (S3-13) 15.80 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.20 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.63 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.93 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (71 g、収率 71%)。この樹脂は $M_w = 7900$ 、 $M_w/M_n = 1.45$ であり、化合物 (S1-13)、化合物 (S2-13)、化合物 (S3-13) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.3 : 50.6 : 15.1 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-13) とする。

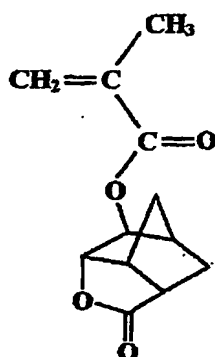
【0082】

合成例 14

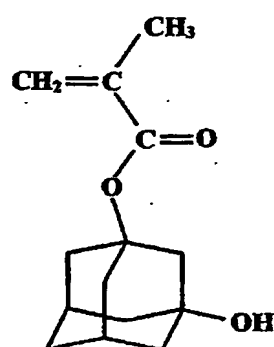
【化 3 9】



(S1-14)



(S2-14)



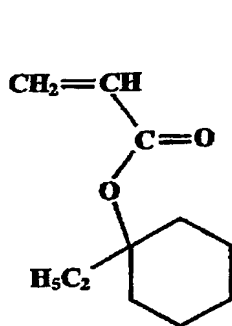
(S3-14)

化合物 (S1-14) 28.66 g (35 mol %)、化合物 (S2-14) 54.09 g (50 mol %)、化合物 (S3-14) 17.25 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.41 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 9.43 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.11 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (73 g、収率 73%)。この樹脂は $M_w = 8500$ 、 $M_w/M_n = 1.41$ であり、化合物 (S1-14)、化合物 (S2-14)、化合物 (S3-14) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.2 : 50.9 : 14.9 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-14) とする。

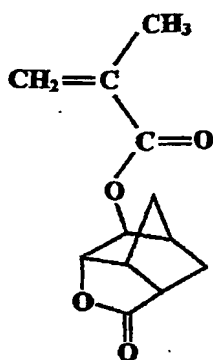
【0083】

合成例 15

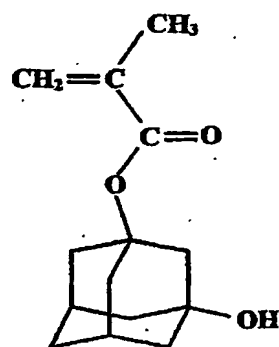
【化40】



(S1-15)



(S2-15)



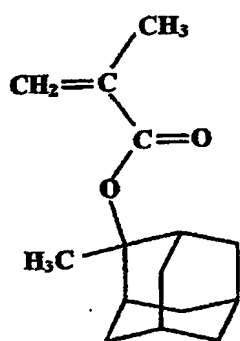
(S3-15)

化合物 (S1-15) 30.33 g (35 mol%), 化合物 (S2-15) 52.82 g (50 mol%), 化合物 (S3-15) 16.85 g (15 mol%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.35 g、クロロインデニルビス・(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 9.21 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.06 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (72 g、収率 72%)。この樹脂は $M_w = 8100$ 、 $M_w/M_n = 1.41$ であり、化合物 (S1-15)、化合物 (S2-15)、化合物 (S3-15) で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が 34.1 : 51.1 : 14.8 (mol%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-13) とする。

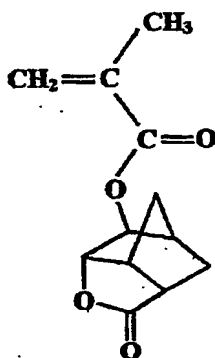
【0084】

合成例 16

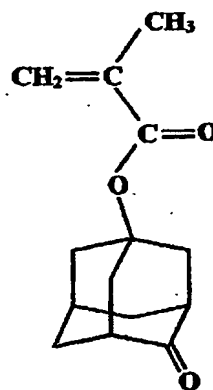
【化 4 1】



(S1-16)



(S2-16)



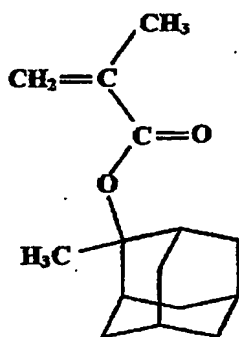
(S5-16)

化合物 (S1-16) 35.93 g (35 mol %)、化合物 (S2-16) 48.68 g (50 mol %)、化合物 (S5-16) 15.39 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.17 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.49 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.90 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (74 g、収率 74%)。この樹脂は $M_w = 8500$ 、 $M_w/M_n = 1.49$ であり、化合物 (S1-16)、化合物 (S2-16)、化合物 (S3-16) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.0 : 50.9 : 15.1 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-16) とする。

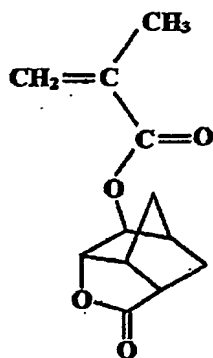
【0085】

合成例 17

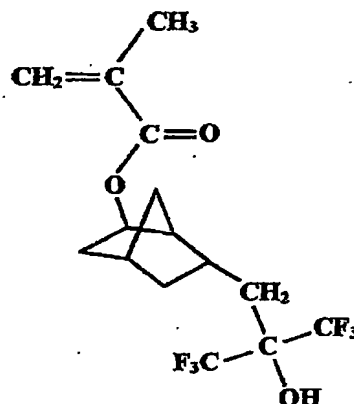
【化 4 2】



(S1-17)



(S2-17)



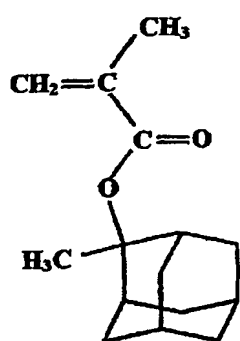
(S4-17)

化合物 (S1-17) 33.18 g (35 mol %)、化合物 (S2-17) 44.96 g (50 mol %)、化合物 (S4-17) 21.86 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.00 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 7.84 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.76 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (73 g、収率 73%)。この樹脂は $M_w = 8000$ 、 $M_w/M_n = 1.46$ であり、化合物 (S1-17)、化合物 (S2-17)、化合物 (S3-17) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 33.8 : 51.1 : 15.1 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-17) とする。

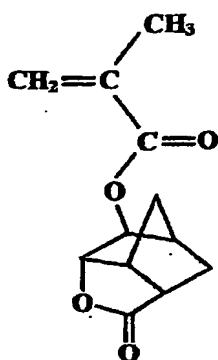
【0086】

合成例 18

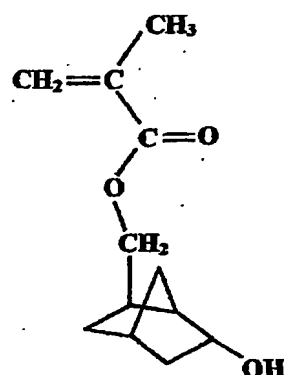
【化 4 3】



(S1-18)



(S2-18)



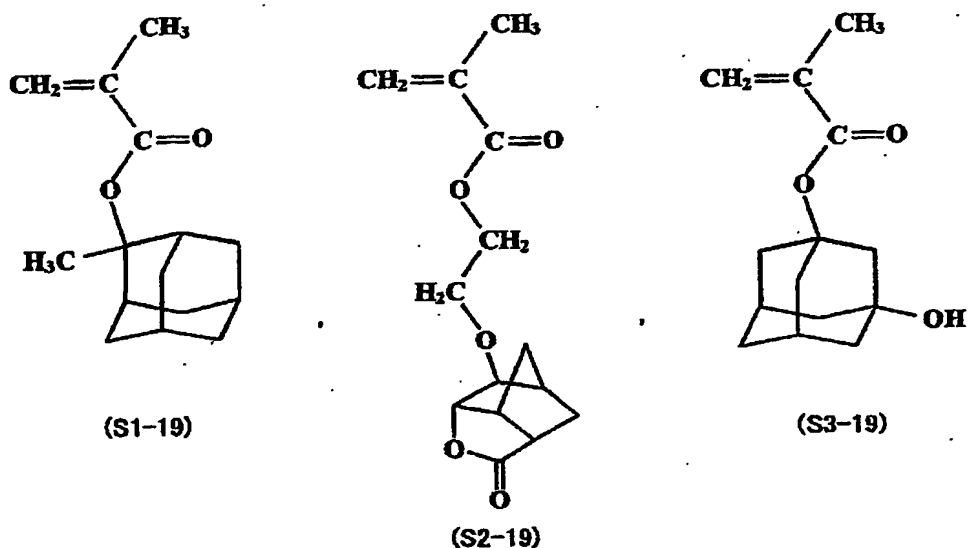
(S7-18)

化合物 (S1-18) 36.50 g (35 mol %)、化合物 (S2-18) 49.46 g (50 mol %)、化合物 (S7-18) 14.04 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.20 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.62 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.93 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (74 g、収率 74%)。この樹脂は $M_w = 7700$ 、 $M_w/M_n = 1.45$ であり、化合物 (S1-18)、化合物 (S2-18)、化合物 (S3-18) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 33.9 : 51.0 : 15.1 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-18) とする。

【0087】

合成例 19

【化 4 4】

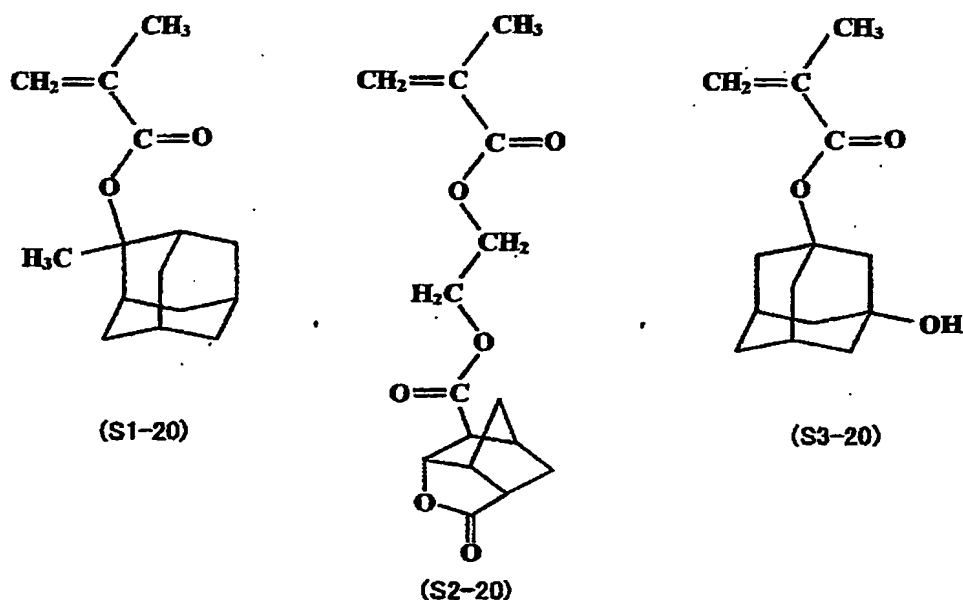


化合物 (S1-19) 32.73 g (35 mol %)、化合物 (S2-19) 53.13 g (50 mol %)、化合物 (S3-19) 14.14 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 1.97 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 7.73 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.73 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (70 g、収率 70%)。この樹脂は $M_w = 8200$ 、 $M_w/M_n = 1.46$ であり、化合物 (S1-19)、化合物 (S2-19)、化合物 (S3-19) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.4 : 50.6 : 15.0 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-19) とする。

【0088】

合成例 20

【化 4 5】

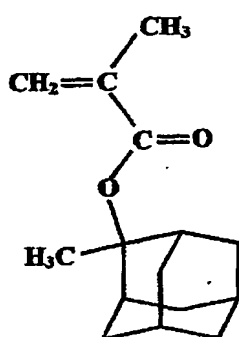


化合物 (S1-20) 30.99 g (35 mol %)、化合物 (S2-20) 55.61 g (50 mol %)、化合物 (S3-20) 13.40 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 1.87 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 7.32 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.64 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (70 g、収率 70%)。この樹脂は $M_w = 8300$ 、 $M_w/M_n = 1.47$ であり、化合物 (S1-20)、化合物 (S2-20)、化合物 (S3-20) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.5 : 50.5 : 15.0 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-20) とする。

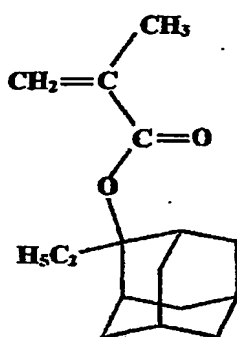
【0089】

合成例 21

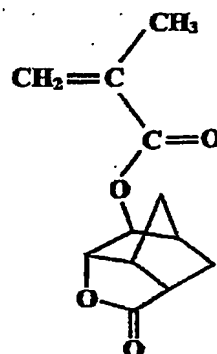
【化 4 6】



(S1-21)



(S1-21')



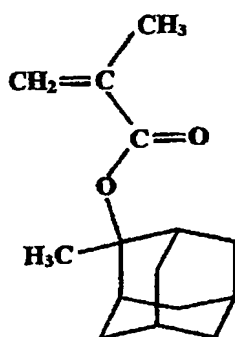
(S2-21)

化合物 (S1-21) 35.60 g (35 mol%), 化合物 (S1-21') 16.17 g (15 mol%), 化合物 (S2-21) 48.23 g (50 mol%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.15 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.41 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.88 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (72 g、収率 72%)。この樹脂は $M_w = 8300$ 、 $M_w/M_n = 1.46$ であり、化合物 (S1-21)、化合物 (S1-21')、化合物 (S2-21) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 35.0 : 14.3 : 50.7 (mol%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-21) とする。

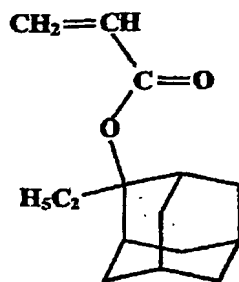
【0090】

合成例 22

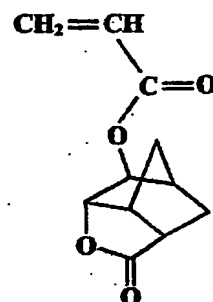
【化 4 7】



(S1-22)



(S1-22')



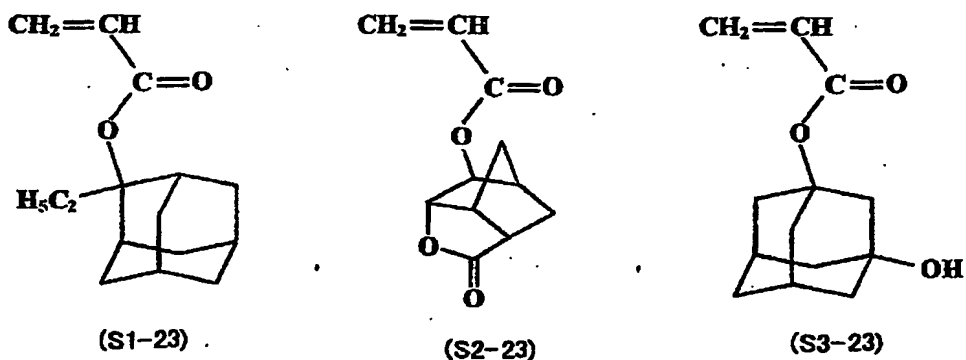
(S2-22)

化合物 (S1-22) 37.07 g (35 mol %)、化合物 (S1-22') 15.89 g (15 mol %)、化合物 (S2-22) 47.05 g (50 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.23 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.76 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.96 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (71 g、収率 71%)。この樹脂は $M_w = 8300$ 、 $M_w/M_n = 1.49$ であり、化合物 (S1-22)、化合物 (S1-22')、化合物 (S2-22) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.8 : 14.8 : 50.4 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-22) とする。

【0091】

合成例 23

【化 48】

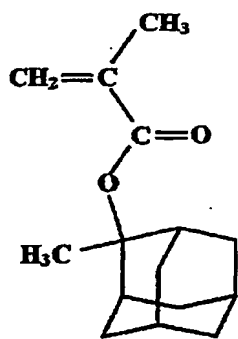


化合物 (S1-23) 37.32 g (35 mol %)、化合物 (S2-23) 47.37 g (50 mol %)、化合物 (S3-23) 15.31 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ジメチルチオカルバモイルスルファニルプロピオン酸エチルエステル 2.50 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (75 g、収率 75%)。この樹脂は $M_w = 7700$ 、 $M_w/M_n = 1.26$ であり、化合物 (S1-23)、化合物 (S2-23)、化合物 (S3-23) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.5 : 50.4 : 15.1 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-23) とする。

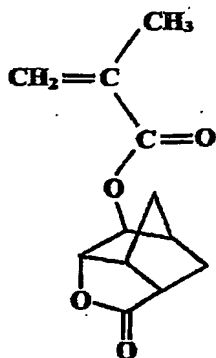
【0092】

合成例 24

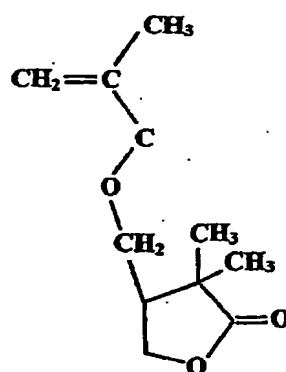
【化 49】



(S1-24)



(S2-24)



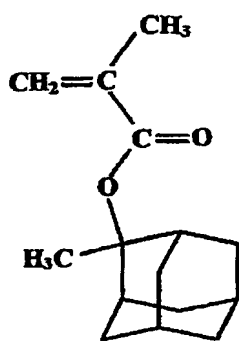
(S6-24)

化合物 (S1-24) 36.46 g (35 mol %)、化合物 (S2-24) 49.39 g (50 mol %)、化合物 (S6-24) 14.15 g (15 mol %) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.20 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.61 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.93 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (74 g、収率 74%)。この樹脂は $M_w = 7900$ 、 $M_w/M_n = 1.45$ であり、化合物 (S1-24)、化合物 (S2-24)、化合物 (S6-24) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.1 : 51.0 : 14.9 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-24) とする。

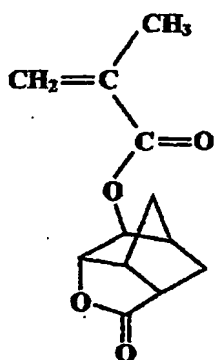
【0093】

比較合成例 1

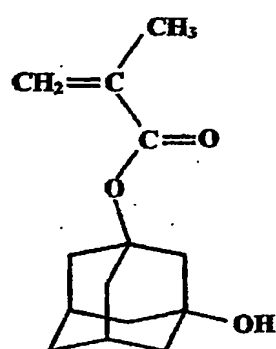
【化50】



(S1-8)



(S2-8)



(S3-8)

合成例8と同様に化合物(S1-8) 35.88 g (35 mol %)、化合物(S2-8) 48.61 g (50 mol %)、化合物(S3-8) 15.51 g (15 mol %)をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンとアゾビスイソブチロニトリルを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(70 g、収率70%)。この樹脂は $M_w = 9500$ 、 $M_w/M_n = 2.20$ であり、化合物(S1-8)、化合物(S2-8)、化合物(S3-8)で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が33.2:52.1:14.7 (mol %)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(C-1)とする。

【0094】

実施例1～24、比較例1

合成例1～合成例24、および比較合成例1で得られた各重合体と、以下に示す酸発生剤と、他の成分とを表1に示す割合で配合して各感放射線性樹脂組成物溶液を得た。得られた感放射線性樹脂組成物溶液について各種評価を行なった。評価結果を表2に示す。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

酸発生剤 (B)

(B-1) : トリフェニルスルホニウム・ノナフルオロー n-ブタンスルホネート

酸拡散制御剤 (C)

(C-1) : トリエタノールアミン

溶剤 (D)

(D-1) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(D-2) : シクロヘキサノン

【0095】

【表 1】

		樹脂	樹脂量 (重量部)	B-1 (重量部)	C-1 (重量部)	D-1 (重量部)	D-2 (重量部)
実施例	1	A-1	100	3	0.2	450	150
	2	A-2	100	3	0.2	450	150
	3	A-3	100	3	0.2	450	150
	4	A-4	100	3	0.2	450	150
	5	A-5	100	3	0.2	450	150
	6	A-6	100	3	0.2	450	150
	7	A-7	100	3	0.2	450	150
	8	A-8	100	3	0.2	450	150
	9	A-9	100	3	0.2	450	150
	10	A-10	100	3	0.2	450	150
	11	A-11	100	3	0.2	450	150
	12	A-12	100	3	0.2	450	150
	13	A-13	100	3	0.2	450	150
	14	A-14	100	3	0.2	450	150
	15	A-15	100	3	0.2	450	150
	16	A-16	100	3	0.2	450	150
	17	A-17	100	3	0.2	450	150
	18	A-18	100	3	0.2	450	150
	19	A-19	100	3	0.2	450	150
	20	A-20	100	3	0.2	450	150
	21	A-21	100	3	0.2	450	150
	22	A-22	100	3	0.2	450	150
	23	A-23	100	3	0.2	450	150
	24	A-24	100	3	0.2	450	150
比較例	1	C-1	100	3	0.2	450	150

【表 2】

		PB (°C)	PEB (°C)	感度 (J/m ²)	LER (nm)	分子量間ロット間差 (σ)
実施例	1	110	110	25.5	5.6	58
	2	110	110	25	5.1	45
	3	110	110	27	5.9	187
	4	110	110	22	5.9	115
	5	110	110	23	6	115
	6	110	110	21	5.9	100
	7	130	130	20	5.4	152
	8	130	130	24	5.7	182
	9	130	120	22	5.8	182
	10	110	110	26	6	207
	11	110	110	24	6.1	152
	12	110	110	23	5.4	58
	13	110	110	22	5.5	182
	14	110	110	22	5.9	115
	15	110	110	20	5.8	115
	16	130	130	27	6	207
	17	130	130	25	5.7	152
	18	130	130	27	5.3	130
	19	130	130	22	5.7	152
	20	130	130	25	5.5	187
	21	130	130	23	6	152
	22	130	130	23	5.4	207
	23	110	110	22	5	45
	24	130	130	25	6	115
比較例	1	130	130	26	6.7	305

【0096】

【発明の効果】

本発明の本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性放射線、特に、ArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状も良好であるレジストとしての基本的性能を有しているだけでなく、第一に、レジスト溶剤への溶解性が極めて高く、第二に、現像後のパターン側壁のラフネスを低減することが可能で、今後さらに微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

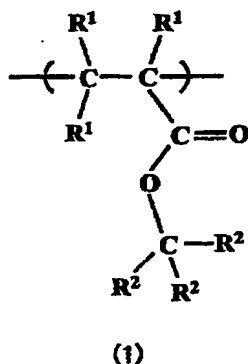
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、レジスト溶剤への溶解性に優れ、現像後のパターン側壁のラフネスを低減する感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、上記酸解離性基含有樹脂は、下記式(1)で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量と数平均分子量との比(M_w/M_n)が1.5よりも小さい。

【化1】



【選択図】 無

特願 2 0 0 2 - 3 8 3 8 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 9 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
氏 名 J S R 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.